

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172878

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 27/12		D		
B 3 2 B 17/06				
		27/08	8413-4F	
C 0 8 L 29/14	L H A			
// C 0 8 F 16/38	M L C	9456-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-324685	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月22日	(72) 発明者	新田 裕枝 京都市南区久世中久世町1-116
		(72) 発明者	遠山 清文 大阪府高槻市八丁西町3-19
		(72) 発明者	松原 初 大阪府吹田市岸部北5-3-12

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用中間膜

(57) 【要約】

【目的】 透明性、耐湿性、衝撃エネルギー吸収性等の合わせガラスに必要な基本特性を損なうことなく、吸湿してもガラスとの接着性の低下がない合わせガラス用中間膜を提供する。

【構成】 アセー化度が60～75モル%のポリビニルブチラール樹脂 (a) 100重量部と可塑剤20～60重量部からなる少なくとも1枚の樹脂膜 (A) と、アセター化度が50～65モル%のポリビニルブチラール樹脂 (b) 100重量部と可塑剤10～80重量部からなる樹脂膜 (B) とが、最外層に樹脂膜 (B) を有するように交互に積層され、ポリビニルブチラール樹脂

(b) のアセター化度がポリビニルブチラール樹脂

(a) のアセター化度より2～15モル%低い合わせガラス用中間膜。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】アセタール化度60～75モル%のポリビニルブチラール樹脂(a)100重量部および可塑剤20～60重量部からなる樹脂膜(A)と、アセタール化度50～65モル%のポリビニルブチラール樹脂(b)100重量部および可塑剤10～80重量部からなる樹脂膜(B)とが、最外層に樹脂膜(B)を有するように交互に積層された合わせガラス用中間膜であって、上記ポリビニルブチラール樹脂(b)のアセタール化度が上記ポリビニルブチラール樹脂(a)のアセタール化度より2～15モル%低いことを特徴とする合わせガラス用中間膜。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、合わせガラス用中間膜に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、ガラス板間に中間膜が挟着される合わせガラスは、衝撃を受けて破損する際、ガラスの破片が飛び散らず安全であるため、車輛、航空機、建築物などの窓ガラス等に広く使用されている。このような合わせガラスに用いられる中間膜のうち、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂中間膜は、ガラスとの優れた接着性、強靱な引っ張り強度、高い透明性を兼ね備えており、特に車輛の窓ガラスとして好適である。

【0003】しかし、上記可塑化されたポリビニルブチラール樹脂中間膜からなる合わせガラスでは、吸湿することにより接着力が低下し、周辺からガラスと中間膜が界面剥離していく現象が起こるという問題がある。

【0004】吸湿時の接着性が低下しない合わせガラス用中間膜として、特公昭47-16826号公報には、エチレン/酢酸ビニル共重合体(以下「EVA」という)の鹼化物を用いた中間膜、特開昭49-99614号公報には、中間膜とガラスの間に珪素化合物の被膜を形成する合わせガラスが開示されている。

【0005】しかし、上記EVAの鹼化物を用いる方法では、合わせガラスの貫通強度が不十分であり、珪素化合物を用いる方法では、被膜形成の工程を組み込む必要があるため、簡便な方法ではなかった。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を鑑みてなされたもので、その目的は、透明性、耐湿性、衝撃エネルギー吸収性等の合わせガラスに必要な基本特性を損なうことなく、吸湿してもガラスとの接着性の低下がない合わせガラス用中間膜を提供することである。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明で使用する樹脂膜(A)は、ポリビニルブチラール樹脂(a)と可塑剤

からなる。

【0008】上記ポリビニルブチラール樹脂(a)のアセタール化度は、60モル%未満でも、75モル%を越えても得られる合わせガラスの耐貫通性が低下するので、60～75モル%に限定される。

【0009】上記ポリビニルブチラール樹脂(a)の製造方法は、任意の方法が採用され得るが、例えば、ポリビニルアルコールを熱水に溶解し、得られた水溶液を10～20℃に保持しておいて、ブチルアルデヒドと触媒を加えてアセタール化反応を進行させ、次いで70℃に昇温して保持した後、中和、水洗及び乾燥を経てポリビニルブチラール樹脂粉末を得る方法が挙げられる。

【0010】上記ポリビニルアルコールの平均重合度は、小さくなると得られる合わせガラス用中間膜の耐貫通性能が劣り、大きくなると強度が高くなりすぎ、衝撃強度が高くなりすぎるため、平均重合度800～3000のものが好ましい。

【0011】上記ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを鹼化して得られるものでその鹼化度は、得られる合わせガラス用中間膜の透明度、耐熱性、耐光性を良好にするために95モル%以上であることが好ましい。

【0012】上記可塑剤は、合わせガラス用中間膜に一般に使用されている任意の可塑剤が使用でき、例えば一塩基酸エステル、多塩基酸エステル、有機リン酸または有機亜リン酸等が挙げられる。

【0013】上記一塩基酸エステルは、例えば、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸(ノニル酸)、デシル酸等の有機酸とトリエチレングリコールとの反応によって得られるエステルが好ましい。より好ましくは、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキソエート、トリエチレングリコールジカプロネート、トリエチレングリコールジオクトエート等である。

【0014】また、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと上記の有機酸とのエステルも用いられる。

【0015】上記多塩基酸エステルとしては、例えば、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の有機酸と、炭素数4～8の直鎖状または分枝状アルコールとの反応によって得られるエステルが好ましい。より好ましくは、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルビトールアジベート等である。

【0016】上記有機リン酸としては、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が好ましい。

【0017】上記可塑剤の添加量は、少くなると得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下し、多くなると可塑剤がブリードアウトして得られる合わせガラスの透明性や得られる合わせガラス用中間膜のガラスとの接着力が

低下するため、上記ポリビニルブチラール樹脂100重量部に対し、20～60重量部が好ましく、より好ましくは30～55重量部である。

【0018】本発明で用いられる樹脂膜(B)はポリビニルブチラール樹脂(b)と可塑剤からなる。

【0019】上記ポリビニルブチラール樹脂(b)のアセタール化度は、少なくなると可塑剤との相溶性が悪く得られる合わせガラス用中間膜の十分な透明性が得られず、多くなると吸湿時にガラスとの十分な接着力が得られないため、50～65モル%であり、前記ポリビニルブチラール樹脂(a)と上記ポリビニルブチラール樹脂(b)とのアセタール化度の差は、小さくなると吸湿時の合わせガラス用中間膜とガラスとの接着性が低下し、大きくなると可塑剤との相溶性の差が大きくなり、可塑剤の移行や屈折率の差による透明性の低下が起こるため、2～15モル%であり、より好ましくは3～12モル%である。

【0020】上記ポリビニルブチラール樹脂(b)の製造方法は、例えば、ポリビニルアルコールを熱水に溶解し、得られたポリビニルアルコール水溶液とブチアルデヒドを20～60℃の温度範囲で混合し、この混合液と触媒とを60～95℃の温度範囲で混合することにより、アセタール化反応を進行させ、冷却後、常法で中和、水洗及び乾燥を経て顆粒状のポリビニルブチラール樹脂を得る方法が挙げられる。

【0021】上記ポリビニルアルコールは、前記樹脂膜(A)を構成するポリビニルブチラール樹脂の製造に用いられるのと同様のものが使用される。

【0022】上記可塑剤としては、樹脂膜(A)で用いられるのと同様のものが使用できる。

【0023】上記可塑剤の添加量は、少なくなると得られる合わせガラスの耐貫通性が低下し、多くなると可塑剤がブリードアウトして合わせガラスの透明性が得られる合わせガラス用中間膜とガラスとの接着力が低下するため、上記ポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して10～80重量部が好ましく、より好ましくは20～60重量部である。

【0024】本発明の合わせガラス用中間膜の層構成は、例えば、樹脂膜(B)/樹脂膜(A)/樹脂膜(B)、樹脂膜(B)/樹脂膜(A)/樹脂膜(B)/樹脂膜(A)/樹脂膜(B)のように、吸湿時の接着力を維持するため、樹脂膜(B)を最外層に配置するものである。

【0025】本発明の合わせガラス用中間膜の厚さは、薄くなると得られる合わせガラスの耐貫通強度が低下し、厚くなると破壊衝撃強度が高くなりすぎ脳障害の様な弊害を引き起こし、また、コストの面からも好ましくないで、0.2～1.6mmが好ましく、より好ましくは0.3～1.2mmである。

【0026】また、樹脂膜(A)の厚さは、透明性、貫

通強度及び力学特性に寄与するため薄くなると得られる合わせガラスの耐貫通性が低下し、厚くなると破壊衝撃強度が高くなりすぎ脳障害の様な弊害を引き起こし、また、コストの面からも好ましくないで、0.05～1.2mmが好ましく、より好ましくは0.1～1.0mmである。

【0027】また、樹脂膜(B)は、吸湿時の接着性を向上させるのに寄与するため、薄くなると得られる合わせガラスの吸湿時のガラスとの接着性が低下し、厚くなると、破壊衝撃強度が高くなりすぎ脳障害の様な弊害を引き起こし、また、コストの面からも好ましくないで、0.01～1.0mmが好ましく、より好ましくは0.03～0.8mmである。

【0028】樹脂膜(A)および樹脂膜(B)には、上記以外に、ポリビニルブチラール樹脂の劣化を防止するための安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等が、ポリビニルブチラール樹脂の製造過程またはポリビニルブチラール樹脂と可塑剤等との混合時に、必要に応じて添加されてもよい。

【0029】上記安定剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤が挙げられ、上記酸化防止剤としては、例えば、*t*-ブチル-ヒドロキシトルエン(BHT)、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバガイギー製、商品名;イノガノックス1010)等が挙げられ、上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー製、商品名;チヌビンP)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー製、商品名;チヌビン320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チバガイギー製、商品名;チヌビン326)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー製、商品名;チヌビン328)等のベンゾトリアゾール系及びアデカア-ガス製、商品名;LA-57の様なヒンダードアミン系のものが挙げられる。

【0030】本発明の合わせガラス用中間膜は、例えば、下記のようにして製造される。

【0031】ポリビニルブチラール樹脂と可塑剤をミキシングロールに供給し、混練して得られた混練物をプレス成形機、カレンダーロール、押出し機等でシート状に成形し樹脂膜(A)製造する。

【0032】次いで、上記と同様の方法で樹脂膜(B)を製造し、得られた樹脂膜(A)および樹脂膜(B)を、例えば、樹脂膜(B)/樹脂膜(A)/樹脂膜(B)のように重ね、プレス成形機、ラミネートロールなどで加熱しながら積層し合わせガラス用中間膜を得る

【0033】他の製造法としては、樹脂膜（A）および樹脂膜（B）の構成成分をそれぞれ別個に混合混練し、一般的に用いられるストランド金型から押し出し、ペレタイザーでペレットにし、2個以上のシリンダーを有する押出機のシリンダーにそれぞれ別個に供給し、シート金型を用いて多層成形する方法が挙げられる。

【0034】更に他の製造方法としては、上記樹脂膜（A）の両面に樹脂膜（B）の構成成分を適当な溶剤に溶解し、塗工液とし、塗料の塗工に一般に使用されるロールコート法、バーコート法で塗工し、溶剤を乾燥除去し合わせガラス用中間膜得る方法が挙げられる。

【0035】本発明の合わせガラス用中間膜を用いて合わせガラスを製造する方法は、従来用いられている方法が採用できるが、例えば、合わせガラス用中間膜をフロートガラスにて挟着し、この挟着体を真空バッグに入れて、真空にしたままオープン内で90℃で30分間保持し、真空バッグから取り出した挟着体を、オートクレーブ内で圧力12kg/cm<sup>2</sup>、温度135℃にて熱圧プレスし、透明な合わせガラスを得る方法が挙げられる。

【0036】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。尚、以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

【0037】（実施例1）

（1）樹脂膜（A）を構成するポリビニルブチラル樹脂の製造

イオン交換水2900部、平均重合度1700でケン化度99.2モル%のポリビニルアルコール198部（ビニルアルコール成分4.5モル%）を攪拌装置付き反応器に供給し、攪拌しながら95℃に加熱して溶解した。この溶液の温度を30℃に冷却し、35重量%塩酸196部（1.9モル）とブチルアルデヒド135部（1.9モル）を加え、次いで、液温を2℃に下げてこの温度を保持し、ポリビニルブチラル樹脂が析出した後、液温30℃に昇温して5時間保持した。保持した後、炭酸水素ナトリウム147部（1.7モル）を加えて中和し、水洗及び乾燥を行いアセタール化度65モル%のポリビニルブチラル樹脂を得た。

【0038】（2）樹脂膜（A）の製造

得られたポリビニルブチラル樹脂100部、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート40部、*t*-ブチルヒドロキシトルエン0.16部及び紫外線吸収剤（チバガイギー製、商品名：チヌビンP）0.16部をミキシングロールに供給し、混練して得られた混練物をプレス成形機にて150℃、120kg/cm<sup>2</sup>の条件で30分間プレス成形し、厚さ0.5mmの樹脂膜（A）を得た。

【0039】（3）樹脂膜（B）を構成するポリビニルブチラル樹脂の製造

平均重合度1500及び鹸化化度99.8モル%のポリビニルアルコール331部（ビニルアルコール成分7.

5モル%相当量）をイオン交換水2885部に分散し、94℃で攪拌溶解させ、濃度9.7重量%のポリビニルアルコール溶液を調製した。次いで、ポリビニルアルコール水溶液を30℃まで冷却し、この水溶液にブチルアルデヒド183部を加えて10分間攪拌し、混合液を得た。

【0040】上記混合液と濃度3.6重量%の塩酸250部を、濃度0.2重量%の塩酸545部の入った90℃に保たれた反応槽にそれぞれ同時滴下した。滴下は90分で終わるようにし、滴下終了後から90分間90℃に保った。その後、冷却水洗し、次いで、炭酸水素ナトリウムで液のpHが7~8となるように、70℃、3時間で中和した。その後、水洗、脱水、乾燥を行ってポリビニルブチラル樹脂を得た。得られたポリビニルブチラル樹脂のアセタール化度は64モル%であった。

【0041】（4）樹脂膜（B）の製造

上記で得られたポリビニルブチラル樹脂100部、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート40部、*t*-ブチルヒドロキシトルエン0.16部及び紫外線吸収剤（チバガイギー製、商品名：チヌビンP）0.16部をミキシングロールに供給して混練し、得られた混練物をプレス成形機にて150℃、120kg/cm<sup>2</sup>で30分間プレス成形し、厚さ0.1mmの樹脂膜（B）を得た。

【0042】（5）合わせガラスの製造

樹脂膜（A）及び（B）を、樹脂膜（B）／樹脂膜（A）／樹脂膜（B）の層構成で積層し、プレス成形機にて150℃、120kg/cm<sup>2</sup>で30分間プレス成形し、合わせガラス用中間膜を製造した。得られた合わせガラス用中間膜を1辺10cmで厚さ3mmの2枚のフロートガラスにて挟着し、この挟着体を真空バッグに入れて真空度20torrで20分間保持し、真空にしたままオープン内で90℃で30分間保持した。真空バッグから取り出した挟着体を、オートクレーブ内で圧力12kg/cm<sup>2</sup>、温度135℃にて熱圧プレスし、合わせガラスを得た。

【0043】上記で得られた合わせガラス用中間膜を用いて2枚のフロートガラスのうち1枚をポリエチレンテレフタレートフィルムに換え上記と同様の方法でピール強度測定用の合わせガラスを製造した。

【0044】（実施例2）ブチルアルデヒドの添加量を174部としてポリビニルブチラル樹脂（b）のアセタール化度を61モル%とし、樹脂膜（B）のトリエチレングリコールジ2-エチルブチレートの添加量を45部とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用の合わせガラスを製造した。

【0045】（実施例3）ブチルアルデヒドの添加量を154部としてポリビニルブチラル樹脂（b）のアセタール化度を54モル%とし、樹脂膜（B）のトリエチレングリコールジ2-エチルブチレートの添加量を5

0部とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用の合わせガラスを製造した。

【0046】（実施例4）ブチルアルデヒドの添加量を174部としてポリビニルブチラル樹脂（b）のアセタール化度を61モル%とし、樹脂膜（B）のトリエチレングリコールジ2-エチルブチレートの添加量を45部とし、樹脂膜（A）の厚さを0.2mm、樹脂膜（B）の厚さを0.1mmとし、合わせガラス用中間膜の層構成を樹脂膜（B）／樹脂膜（A）／樹脂膜（B）／樹脂膜（A）／樹脂膜（B）の5層とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用の合わせガラスを製造した。

【0047】（実施例5）ブチルアルデヒドの添加量を174部としてポリビニルブチラル樹脂（b）のアセタール化度を61モル%とし、樹脂膜（B）のトリエチレングリコールジ2-エチルブチレートの添加量を45部とし、樹脂膜（A）の厚さを1.0mm、樹脂膜（B）の厚さを0.02mmとし、合わせガラス用中間膜の層構成を樹脂膜（B）／樹脂膜（A）／樹脂膜（B）の3層とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用の合わせガラスを製造した。

【0048】（比較例1）実施例1で得られた樹脂膜（A）のみを合わせガラス用中間膜とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用の

合わせガラスを製造した。

【0049】（比較例2）ブチルアルデヒドの添加量を192部としてポリビニルブチラル樹脂（b）のアセタール化度を67モル%とし、樹脂膜（B）のトリエチレングリコールジ2-エチルブチレートの添加量を35部とし、樹脂膜（A）の厚さを0.5mm、樹脂膜（B）の厚さを0.1mmとし、合わせガラス用中間膜の層構成を樹脂膜（B）／樹脂膜（A）／樹脂膜（B）の3層とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用の合わせガラスを製造した。

【0050】（比較例3）ブチルアルデヒドの添加量を144部としてポリビニルブチラル樹脂（b）のアセタール化度を40モル%とし、樹脂膜（B）のトリエチレングリコールジ2-エチルブチレートの添加量を55部とし、樹脂膜（A）の厚さを0.5mm、樹脂膜（B）の厚さを0.1mmとし、合わせガラス用中間膜の層構成を樹脂膜（B）／樹脂膜（A）／樹脂膜（B）の3層とした以外は実施例1と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用の合わせガラスを製造した。

【0051】実施例1～5、比較例1～3で得られた合わせガラス、ピール強度測定用合わせガラスを用いて耐湿性試験、ピール強度試験、透明性試験及び耐貫通性試験を行い、各試験結果を表1に示した。

【0052】

【表1】

		耐湿性試験	ピール強度試験 (Kg/cm)		透明性試験		耐貫通性試験
		接着力ゼロ の距離 (mm)	乾燥状態	耐湿性 試験後	全光線 透過率 (%)	ヘイズ	平均貫通高さ (m)
実 施 例	1	0	4.9	4.3	89	0.3	7.1
	2	0	5.2	4.7	90	0.3	7.0
	3	0	5.2	4.8	89	0.4	6.4
	4	0	5.2	4.8	88	0.3	7.0
	5	0	5.2	4.6	89	0.3	6.9
比 較 例	1	40	7.2	0	90	0.3	3.2
	2	45	4.0	0.6	88	0.8	2.1
	3	68	0	0	64	12.5	2.6

【0053】上記試験方法は下記の通りである。

(1) 耐湿性試験

温度50±3℃で95±3%の相対湿度に保った恒温恒湿層内で、2週間静置し、周辺の接着力を評価するため

に、合わせガラスを-18℃で2時間以上冷却した後、支持鉄板上45度の角度に保持し、重量0.5ポンドの鉄製ハンマーで合わせガラスを打ち砕き、ガラス破碎の付着状態を調べた。ガラス破碎非付着部分がある場合、

端部からの非付着部分の距離が最大のものを「接着力ゼロの距離」として測定した。

【0054】(2)ピール強度試験

ピール強度測定用合わせガラスを幅2cm長さ10cmにカットし、オリエンテック製の商品名「テンシロンUCE500」を用いて、引っ張りスピード500mm/minで乾燥状態及び耐湿試験後の90度ピール強度を測定した。

【0055】(3)透明度試験

東京電色社製の商品名「積分式濁度計」を用い、実施例1～5、比較例1～3で得られた合わせガラスの全光線透過率とヘイズを測定した。

【0056】(4)耐貫通性試験

耐貫通性試験は、JIS-R3212「自動車用安全ガラスの試験方法」に準拠して実施した。すなわち、合わせガラスの縁を支持枠に固定してこれを水平に保持し、重さ2.26kgの鋼球を4mの高さから、合わせガラスの中央に自由落下させた。6枚の合わせガラスについ

て、6枚とも衝撃後5秒以内に鋼球が貫通しない場合は合格、1枚でも貫通した場合は不合格とした。さらに、鋼球を落下させる高さを0.5m単位で変化させ、同じ高さで繰り返し試験を行った。合わせガラスの数の50%において鋼球の貫通が妨げられる高さを求め、この時の鋼球とガラス板面との距離をもって「平均貫通高さ」とした。従って、平均貫通高さの数値が大であるほど、耐貫通性能が大であることを示している。なお、この試験は合わせガラスの温度を23℃に保持して実施した。

【0057】

【発明の効果】本発明の合わせガラス用中間膜は、以上の通り特定のポリビニルブチラル樹脂と特定量の可塑剤からなる樹脂膜の多層構造を有する構成であるから、吸湿後も接着性の低下がなく優れた貫通強度が保持され、かつ、膜の合わせ加工工程において作業性がよい合わせガラス用中間膜を製造することができるので、建物用、車輛用の合わせガラス用中間膜として使用できる。